

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 5 日
Date of Application:

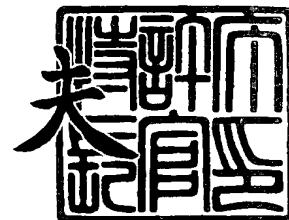
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 8 7 3 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 8 7 3 8]

出 願 人 T D K 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 99P04769

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 7/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 坂本 健

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 中山 靖之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 岩井 達洋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 山本 智実

【特許出願人】

 【識別番号】 000003067

 【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100109656

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三反崎 泰司

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石およびその製造方法、並びにめっき浴

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体にこの順に積層されたニッケルを含む第 1 保護膜と、ニッケルおよび硫黄を含む第 2 保護膜とを有する希土類磁石であって、

前記第 1 保護膜は、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ の pH 安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第 1 めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたことを特徴とする希土類磁石。

【請求項 2】 前記第 1 保護膜は、前記ニッケル源として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 1 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の希土類磁石。

【請求項 3】 前記第 1 保護膜は、前記導電性塩として、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 1 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の希土類磁石。

【請求項 4】 前記第 1 保護膜は、前記 pH 安定剤として、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 1 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 5】 前記第 1 保護膜は、厚みが $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 6】 前記第 1 保護膜は、平均結晶粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 7】 前記第 2 保護膜は、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の pH 安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第 2 めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたことを特徴とする請求項 1～請求項 6 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 8】 前記第 2 保護膜は、前記ニッケル源として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 2 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 7 記載の希土類磁石。

【請求項 9】 前記第 2 保護膜は、前記導電性塩として、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 2 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 記載の希土類磁石。

【請求項 10】 前記第 2 保護膜は、前記 pH 安定剤として、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む第 2 めっき浴を用いて形成されたことを特徴とする請求項 7～請求項 9 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 11】 前記第 2 保護膜は、硫黄を $0.01 \text{ 質量}\% \sim 0.8 \text{ 質量}\%$ 以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項 7～請求項 10 のうちのいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【請求項 12】 希土類元素を含む磁石素体に、 $0.3 \text{ mol/l} \sim 0.7 \text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の pH 安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第 1 めっき浴を用い、電気めっきにより、ニッケルを含む第 1 保護膜を形成する工程と、

第 1 保護膜に、ニッケルおよび硫黄を含む第 2 保護膜を形成する工程とを含むことを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 13】 ニッケル源として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニ

ツケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第1めっき浴を用いることを特徴とする請求項12記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項14】 導電性塩として、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第1めっき浴を用いることを特徴とする請求項12または請求項13記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項15】 pH安定剤として、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第1めっき浴を用いることを特徴とする請求項12～請求項14のうちのいずれか1項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項16】 第2保護膜を、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成することを特徴とする請求項12～請求項15のうちのいずれか1項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項17】 ニッケル源として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第2めっき浴を用いることを特徴とする請求項16記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項18】 導電性塩として、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第2めっき浴を用いることを特徴とする請求項16または請求項17記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項19】 pH安定剤として、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む第2めっき浴を用いることを特徴とする請求項

16～請求項18のうちのいずれか1項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項20】 0.3mol/l～0.7mol/lのニッケル源と、導電性塩と、0.5mol/l～1.5mol/lのpH安定剤とを含み、導電率が80mS/cm以上であることを特徴とするめっき浴。

【請求項21】 希土類元素を含む磁石素体に、電気めっきにより保護膜を形成する際に用いられることを特徴とする請求項20記載のめっき浴。

【請求項22】 ニッケル源と、導電性塩と、0.5mol/l～1.5mol/lのpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含み、導電率が80mS/cm以上であることを特徴とするめっき浴。

【請求項23】 希土類元素を含む磁石素体に、ニッケルを含む第1保護膜を介して、第2保護膜を電気めっきにより形成する際に用いられることを特徴とする請求項22記載のめっき浴。

【請求項24】 前記ニッケル源として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項20～請求項23のうちのいずれか1項に記載のめっき浴。

【請求項25】 前記導電性塩として、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項20～請求項24のうちのいずれか1項に記載のめっき浴。

【請求項26】 前記pH安定剤として、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項20～請求項25のうちのいずれか1項に記載のめっき浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体にこの順に積層された

ニッケルを含む第1保護膜と、ニッケルおよび硫黄を含む第2保護膜とを有する希土類磁石、およびその製造方法、並びにそれに用いるめっき浴に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類磁石としては、例えば、 Sm-Co_5 系、 $\text{Sm}_2\text{-Co}_{17}$ 系、 Sm-Fe-N 系、あるいは R-Fe-B 系（Rは希土類元素を表す）が知られており、高性能な永久磁石として用いられている。このうち R-Fe-B 系は、希土類元素としてサマリウム（Sm）よりも豊富に存在し価格が比較的安いネオジム（Nd）を主として用いており、鉄（Fe）も安価であることに加えて、 Sm-Co 系などと同等以上の磁気性能を有することから、特に注目されている。

【0003】

ところが、この R-Fe-B 系希土類磁石は、主成分として酸化され易い希土類元素と鉄とを含有するために、耐食性が比較的低く、性能の劣化およびばらつきなどが課題となっている。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性の低さを改善することを目的として、種々の耐食性の保護膜を表面に形成することが提案されている（特許文献1ないし特許文献6参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開昭60-54406号公報

【特許文献2】

特開昭63-198305号公報

【特許文献3】

特開昭63-211703号公報

【特許文献4】

特開平1-286407号公報

【特許文献5】

特開平2-26003号公報

【特許文献 6】

特開平 9-7810 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの保護膜により希土類磁石の耐食性は確かに向上するのであるが、更なる改善が求められていた。例えば、特許文献 1 に開示されている金属または合金の保護膜は塩水噴霧試験には合格せず、十分な耐食性を得ることが難しいという問題があった。

【0007】

また、R-F e-B 系希土類磁石は、主として、主相と、希土類リッチ相と、ホウ素リッチ相とを含んで構成されているので、保護膜をめっきにより形成する場合、めっき浴に接触すると、酸化還元電位が著しく低い希土類リッチ相は、主相あるいはホウ素リッチ相と局部電池を形成してしまう。しかも、ニッケルめっき浴の場合には、酸化還元電位の低い希土類リッチ相が溶出し、酸化還元電位の高いニッケルが電析する置換めっきが起こってしまう。希土類リッチ相は主相の粒界に存在するので、希土類リッチ相の溶出により R-F e-B 系希土類磁石は粒界腐食のようになる。この腐食部分をめっきすることは困難であり、たとえ電気めっきによりニッケルめっき層を形成したとしても、希土類リッチ相の溶出は局部腐食であるから、その部分を完全にカバーすることは難しい。工業的にはめっき膜厚を $10\ \mu\text{m}$ 以上とることによって、この局部腐食部分を強制的にカバーしているが、カバーが不十分だと保護膜のピンホールとなり、十分な耐食性を得ることができないという問題があった。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、耐食性に優れた希土類磁石およびその製造方法、並びにそれに用いるめっき浴を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明による希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体にこ

の順に積層されたニッケルを含む第1保護膜と、ニッケルおよび硫黄を含む第2保護膜とを有するものであって、第1保護膜は、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたものである。

【0010】

なお、第2保護膜は、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたものであることが好ましい。

【0011】

本発明による希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含む磁石素体に、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより、ニッケルを含む第1保護膜を形成する工程と、第1保護膜に、ニッケルおよび硫黄を含む第2保護膜を形成する工程とを含むものである。

【0012】

その際、第2保護膜を、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成することが好ましい。

【0013】

本発明による第1のめっき浴は、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含み、導電率が 80 mS/cm 以上のものである。

【0014】

本発明による第2のめっき浴は、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含み、導電率が 80

mS/cm以上のものである。

【0015】

本発明による希土類磁石およびその製造方法では、第1保護膜を、第1めっき浴を用い電気めっきにより形成するので、希土類リッチ相の溶出が抑制され、ピンホールの生成が低減される。よって、耐食性が向上する。

【0016】

更に、第2保護膜を、第2めっき浴を用い電気めっきにより形成するようにすれば、ピンホールがより低減し、耐食性がより向上する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】

本発明の一実施の形態に係る希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体にこのこの順に積層された第1保護膜および第2保護膜とを有している。

【0019】

磁石素体は、遷移金属元素と希土類元素とを含む永久磁石により構成されている。希土類元素というのは、長周期型周期表の3族に属するイットリウム (Y) およびランタノイドのランタン (La), セリウム (Ce), プラセオジウム (Pr), ネオジウム (Nd), プロメチウム (Pm), サマリウム (Sm), ユロピウム (Eu), ガドリニウム (Gd), テルビウム (Tb) ジスプロシウム (Dy) ホルミウム (Ho) エルビウム (Er), ツリウム (Tm), イッテルビウム (Yb), ルテチウム (Lu) の16元素の総称である。

【0020】

磁石素体を構成する永久磁石としては、例えば、1種以上の希土類元素と、鉄 (Fe) と、ホウ素 (B) を含有するものが挙げられる。この磁石素体は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相と、希土類リッチ相と、ホウ素リッチ相とを有している。主相の粒径は100 μ m以下であることが好ましい。希土類リッチ相およびホウ素リッチ相は非磁性相であり、主に主相の粒界に存在している。非磁性

相は、通常、0.5体積%～50体積%含まれている。

【0021】

希土類元素としては、例えば、ネオジム、ジスプロシウム、プラセオジム、およびテルビウムのうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0022】

希土類元素の含有量は8原子%～40原子%であることが好ましい。8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一の立方晶組織となるので、高い保磁力(iH_c)を得ることができず、40原子%を超えると、希土類リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下してしまうからである。

【0023】

鉄の含有量は42原子%～90原子%であることが好ましい。鉄が42原子%未満であると残留磁束密度が低下してしまい、90原子%を超えると保磁力が低下してしまうからである。

【0024】

ホウ素の含有量は2原子%～28原子%であることが好ましい。ホウ素が2原子%未満であると菱面体組織となるので保磁力が不十分となり、28原子%を超えるとホウ素リッチな非磁性相が多くなるので残留磁束密度が低下してしまうからである。

【0025】

なお、鉄の一部をコバルト(Co)で置換するようにしてもよい。磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるからである。この場合、コバルトの置換量は、 $Fe_{1-x}Co_x$ で表すと原子比で x が0.5以下の範囲内であることが好ましい。これよりも置換量が多いと磁気特性が劣化してしまうからである。

【0026】

また、ホウ素の一部を炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)、および銅(Cu)のうちの少なくとも1種で置換するようにしてもよい。生産性の向上および低コスト化を図ることができるからである。この場合、これら炭素、リン、硫黄および銅の含有量は、全体の4原子%以下であることが好ましい。これよりも多い

と磁気特性が劣化してしまうからである。

【0027】

更に、保磁力の向上、生産性の向上、および低コスト化のために、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、ビスマス (Bi)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、アンチモン (Sb)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、ジルコニウム (Zr)、ニッケル (Ni)、ケイ素 (Si)、ガリウム (Ga)、銅 (Cu) あるいはハフニウム (Hf) 等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で全体の10原子%以下とすることが好ましい。これよりも多いと磁気特性の劣化を招いてしまうからである。

【0028】

加えて、不可避的不純物として、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C) あるいはカルシウム (Ca) 等が全体の3原子%以下の範囲内で含有されていてもよい。

【0029】

磁石素体を構成する永久磁石としては、また例えば、1種以上の希土類元素と、コバルトとを含有するもの、あるいは1種以上の希土類元素と、鉄と、窒素 (N) とを含有するものも挙げられる。具体的には、例えば、Sm-Co₅系あるいはSm₂-Co₁₇系 (数字は原子比) などのサマリウムとコバルトとを含むものや、または、Nd-Fe-B系などのネオジムと鉄とホウ素とを含むものが挙げられる。

【0030】

第1保護膜は、ニッケルまたはニッケルを含む合金により構成されている。ニッケルは生産性が高いので好ましいが、硬度、耐久性、および耐食性などの点からは、必要に応じて鉄、コバルト、銅、亜鉛 (Zn)、リン (P)、ホウ素、マンガン (Mn)、スズ (Sn) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を含むニッケルの合金が好ましい。

【0031】

また、第1保護膜は、後述するように、0.3mol/l~0.7mol/l

のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたものである。これにより、本実施の形態では、第1保護膜のピンホールが低減し、耐食性を向上させることができるようになっている。

【0032】

第1保護膜の厚みは、例えば、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。本実施の形態では第1保護膜のピンホールが低減されているので、厚みを薄くしても十分な耐食性を得ることができるからである。第1保護膜の平均結晶粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ピンホールを低減させることができるからである。

【0033】

第2保護膜は、耐食性をより向上させ、第1保護膜の膜厚を薄くするためのものであり、ニッケルおよび硫黄を含む合金により構成されている。生産性の点からはニッケルと硫黄との合金により構成することが好ましいが、硬度、耐久性、および耐食性などの点からは、必要に応じて鉄、コバルト、銅、亜鉛、リン、ホウ素、マンガン、スズおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種と、ニッケルおよび硫黄とを含む合金が好ましい。第2保護膜における硫黄の含有量は、 $0.01\text{ 質量}\%$ 以上 $0.8\text{ 質量}\%$ 以下の範囲内であることが好ましい。硫黄を含むことで、酸化還元電位が低くなり、ピンホールがあっても、第1保護膜の犠牲アノードとなり、全体として耐食性を向上させることができるからである。

【0034】

また、第2保護膜は、後述するように、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたものであることが好ましい。第2保護膜のピンホールをより低減させることができるからである。

【0035】

第2保護膜の厚みは、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以

上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。ピンホールが低減されているので、厚みを薄くしても十分な耐食性を得ることができるからである。第2保護膜の平均結晶粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ピンホールの少ない良好な膜を形成することができるからである。

【0036】

この希土類磁石は、例えば、図1に示したように、磁石素体を形成したのち（ステップS101）、第1保護膜を電気めっきにより形成し（ステップS102）、その上に第2保護膜を電気めっきにより形成する（ステップS103）ことにより製造することができる。

【0037】

磁石素体は、例えば次のようにして焼結法により形成することが好ましい（ステップS101参照）。まず、所望の組成の合金を鑄造し、インゴットを作製する。次いで、得られたインゴットを、スタンプミル等により粒径 $10\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$ 程度に粗粉碎し、更にボールミル等により粒径 $0.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 程度の粉末に微粉碎する。続いて、得られた粉末を、好ましくは磁場中において成形する。この場合、磁場強度は $10\ \text{kOe}$ 以上、成形圧力は $1\ \text{Mg}/\text{cm}^2 \sim 5\ \text{Mg}/\text{cm}^2$ 程度とすることが好ましい。

【0038】

そののち、得られた成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ で 0.5 時間 ~ 24 時間焼結し、冷却する。焼結雰囲気は、アルゴン（Ar）ガス等の不活性ガス雰囲気または真空とすることが好ましい。更にそののち、不活性ガス雰囲気中で、 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ にて 1 時間 ~ 5 時間時効処理を行うことが好ましい。この時効処理は複数回行ってもよい。

【0039】

なお、2種以上の希土類元素を用いる場合には、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いるようにしてもよい。また、磁石素体を焼結法以外の方法により製造するようにしてもよく、例えばバルク体磁石を製造する際のいわゆる急冷法により製造するようにしてもよい。

【0040】

また、第1保護膜は、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成することが好ましい（ステップS102参照）。

【0041】

第1めっき浴におけるニッケル源の濃度を 0.7 mol/l 以下とするのは、ニッケルの濃度を低くした方がニッケルと希土類リッチ相との置換めっきを抑制し、希土類リッチ相の腐食を抑制することができるからである。また、第1めっき浴におけるニッケル源の濃度を 0.3 mol/l 以上とするのは、低くしすぎると水の電気分解が起こり、水素が発生して、工業的に適切な生産を行うこと難しくなるからである。第1めっき浴のニッケル源としては、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0042】

導電性塩は、磁石素体の表面にニッケルイオンが接触する確率を減少させ、ニッケルと希土類リッチ相との置換めっきを鈍化させるためのものである。第1めっき浴の導電性塩としては、例えば、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。第1めっき浴における導電性塩の濃度は、第1めっき浴の導電率が 80 mS/cm 以上となるようにすることが好ましい。導電率がこれよりも低い程度では導電性塩による置換めっきの鈍化効果を得ることができないからである。

【0043】

pH安定剤は、磁石素体の表面のpHを安定させ、ニッケルと希土類リッチ相との置換めっきをより抑制するためのものである。第1めっき浴におけるpH安定剤の濃度を 0.5 mol/l 以上 1.5 mol/l 以下とするのは、この範囲内において置換めっきをより抑制することができるからである。第1めっき浴のpH安定剤としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム

、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0044】

第1保護膜をニッケル合金により形成する場合には、第1めっき浴に、ニッケルと合金を形成する元素の原料を添加する。原料としては、例えば、その元素の硫酸塩、塩化物、臭化物、酢酸塩、およびピロリン酸塩からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。また、第1めっき浴には、通常の耐食性向上のための半光沢ニッケルめっき用添加剤など、特性を向上させるための他の各種添加剤を添加してもよい。

【0045】

第2保護膜は、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成することが好ましい（ステップS103参照）。

【0046】

第2めっき浴のニッケル源としては、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、およびピロリン酸ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。ニッケル源の濃度は特に限定されない。磁石素体と直接接触しないので、ニッケルと希土類リッチ相との置換めっきが起こるわけではないからである。

【0047】

導電性塩は、第1保護膜のピンホールにニッケルイオンが接触する確率を減少させ、ピンホールを容易に被覆できるようにするためのものである。第2めっき浴の導電性塩としては、例えば、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。第2めっき浴における導電性塩の濃度は、第2めっき浴の導電率が 80 mS/cm 以上となるようにすることが好ましい。導電率がこれよりも低い程度では導電性塩による

効果が低下してしまうからである。

【0048】

pH安定剤は、pHを安定させ、希土類リッチ相と、ニッケルイオンとの置換めっきを抑制するためのものである。第2めっき浴におけるpH安定剤の濃度を 0.5 mol/l 以上 1.5 mol/l 以下とするのは、この範囲内において効果を得ることができるからである。第2めっき浴のpH安定剤としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、およびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0049】

有機硫黄化合物としては、例えば、チオ尿素やその誘導体などの $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ を含むものなどが挙げられる。有機硫黄化合物にはいずれか1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

【0050】

第2保護膜をニッケルと硫黄と他の元素との合金により形成する場合には、第2めっき浴に、他の元素の原料を添加する。原料としては、例えば、その元素の硫酸塩、塩化物、臭化物、酢酸塩、およびピロリン酸塩からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。また、第2保護膜にも、特性を向上させるための他の各種添加剤を添加してもよい。

【0051】

なお、第1保護膜を形成する前に、前処理を行うようにしてもよい。前処理としては、例えば、有機溶剤による脱脂、およびそれに続いて行われる酸処理による活性化がある。

【0052】

このように本実施の形態によれば、第1保護膜を、 0.3 mol/l ～ 0.7 mol/l のニッケル源と、導電性塩と、 0.5 mol/l ～ 1.5 mol/l のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成するようにしたので、希土類リッチ相の溶出を抑制することができ、ピンホールを低減することができる。よって、耐食性を向上させることが

できる。

【0053】

特に、第2保護膜を、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成するようにすれば、ピンホールをより低減することができ、耐食性をより向上させることができる。

【0054】

また、第1保護膜の平均結晶粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするようにすれば、ピンホールをより低減させることができ、耐食性をより向上させることができる。

【0055】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0056】

粉末冶金法によって作成した $14\text{ Nd}-1\text{ Dy}-7\text{ B}-78\text{ Fe}$ （数字は原子比）の組成をもつ焼結体を、アルゴン雰囲気中で 600°C にて2時間の熱処理を施したのち、 $56 \times 40 \times 8\text{ (mm)}$ の大きさに加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行って磁石素体を得た。

【0057】

次いで、この磁石素体を、アルカリ性脱脂液で洗浄した後、硝酸溶液により表面の活性化を行い、良く水洗した。続いて、磁石素体の表面に、表1に示した組成および導電率を有する第1めっき浴を用い、電気めっきにより厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ の第1保護膜を形成した。電流密度は、平均して 1 A/dm^2 以下であった。

【0058】

【表1】

| | 第1めっき浴 | | 第2めっき浴 | | 加温 高温 試験 | 塩水 噴霧 試験 |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| | 組成 | 導電率 mS/cm | 組成 | 導電率 mS/cm | | |
| 実施例 1 | 硫酸ニッケル 0.5M 臭化カリウム 1.5M ホウ酸 1.0M | 127 | 塩化ニッケル 0.5M 塩化カリウム 1.5M ホウ酸 1.0M 光沢添加剤 適量 | 186 | 合格 | 合格 |
| 実施例 2 | 硫酸ニッケル 0.5M 臭化カリウム 1.5M ホウ酸 1.0M 半光沢添加剤 適量 | 127 | 塩化ニッケル 0.5M 塩化カリウム 1.5M ホウ酸 1.0M 光沢添加剤 適量 | 186 | 合格 | 合格 |
| 実施例 3 | 臭化ニッケル 0.3M 硫酸リチウム 1.0M ホウ酸ナトリウム 0.1M ホウ酸 1.4M | 108 | 硫酸ニッケル 0.7M 塩化アンモニウム 1.0M ホウ酸アンモニウム 0.7M 光沢添加剤 適量 | 132 | 合格 | 合格 |
| 実施例 4 | ピロリン酸ニッケル 0.3M ピロリン酸カリウム 1.0M 硫酸アンモニウム 1.0M アンモニア水 pH8 ホウ酸 1.0M | 102 | 臭化ニッケル 0.5M 硫酸アンモニウム 1.5M ホウ酸 1.2M 光沢添加剤 適量 | 118 | 合格 | 合格 |
| 実施例 5 | 塩化ニッケル 0.7M 硫酸ナトリウム 1.5M ホウ酸 1.2M 半光沢添加剤 適量 | 113 | 酢酸ニッケル 0.3M 塩化リチウム 2.0M ホウ酸 0.7M 光沢添加剤 適量 | 162 | 合格 | 合格 |
| 実施例 6 | 硫酸ニッケル 0.5M 塩化リチウム 1.0M ホウ酸 0.7M 半光沢添加剤 適量 | 90 | 塩化ニッケル 0.5M 塩化カリウム 1.5M ホウ酸 1.0M 光沢添加剤 適量 | 186 | 合格 | 合格 |
| 比較例 1 | 硫酸ニッケル 1.0M 塩化ニッケル 0.25M ホウ酸 0.6M 半光沢添加剤 適量 | 58 | 硫酸ニッケル 1.0M 塩化ニッケル 0.25M ホウ酸 0.6M 光沢添加剤 適量 | 59 | 合格 | 腐食 有り |
| 比較例 2 | スルファミン酸ニッケル 1.0M 臭化ニッケル 0.1M ホウ酸 0.5M | 72 | — | — | 合格 | 腐食 有り |

*注: Mは mol/l を表す

【0059】

なお、実施例1では、ニッケル源として硫酸ニッケル0.5mol/l、導電性塩として臭化カリウム1.5mol/l、pH安定剤としてホウ酸1.0mol/lを含み、導電率が127mS/cmの第1めっき浴を用いた。実施例2では、半光沢添加剤を添加したことを除き、実施例1と同様の第1めっき浴を用いた。実施例3では、ニッケル源として臭化ニッケル0.3mol/l、導電性塩として硫酸リチウム1.0mol/l、pH安定剤としてホウ酸ナトリウム0.1mol/lおよびホウ酸1.4mol/lを含み、導電率が108mS/cmの第1めっき浴を用いた。実施例4では、ニッケル源としてピロリン酸ニッケル0.3mol/l、錯化剤および導電性塩としてのピロリン酸カリウム1.0mol/l、導電性塩として硫酸アンモニウム1.0mol/l、pH安定剤としてpH8のアンモニア水およびホウ酸1.0mol/lを含み、導電率が102mS/cmの第1めっき浴を用いた。実施例5では、ニッケル源として塩化ニッケル0.7mol/l、導電性塩として硫酸ナトリウム1.5mol/l、pH安定剤としてホウ酸1.2mol/l、および半光沢添加剤を含み、導電率が113mS/cmの第1めっき浴を用いた。実施例6では、ニッケル源として硫酸ニッケル0.5mol/l、導電性塩として塩化リチウム1.0mol/l、pH安定剤としてホウ酸0.7mol/l、および半光沢添加剤を含み、導電率が90mS/cmの第1めっき浴を用いた。

【0060】

第1保護膜を形成したのち、その表面に、表1に示した組成および導電率を有する第2めっき浴を用い、電気めっきにより厚み5μmの第2保護膜を形成した。これにより、実施例1～6の希土類磁石を得た。

【0061】

なお、実施例1では、ニッケル源として塩化ニッケル0.5mol/l、導電性塩として塩化カリウム1.5mol/l、pH安定剤としてホウ酸1.0mol/l、有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が186mS/cmの第2めっき浴を用いた。実施例2では、実施例1と同様の第2めっき浴を用いた。実施例3では、ニッケル源として硫酸ニッケル0.7mol/l、導電性塩とし

て塩化アンモニウム 1.0 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸アンモニウム 0.7 mol/l 、有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が 132 mS/cm の第 2 めっき浴を用いた。実施例 4 では、ニッケル源として臭化ニッケル 0.5 mol/l 、導電性塩として硫酸アンモニウム 1.5 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 1.2 mol/l 、有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が 118 mS/cm の第 2 めっき浴を用いた。実施例 5 では、ニッケル源として酢酸ニッケル 0.3 mol/l 、導電性塩として塩化リチウム 2 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 0.7 mol/l 、有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が 162 mS/cm の第 2 めっき浴を用いた。実施例 6 では、ニッケル源として塩化ニッケル 0.5 mol/l 、導電性塩として塩化カリウム 1.5 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 1.0 mol/l 、有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が 186 mS/cm の第 2 めっき浴を用いた。

【0062】

本実施例に対する比較例 1 として、表 1 に示した組成および導電率を有する第 1 めっき浴および第 2 めっき浴を用いたことを除き、他は本実施例と同様にして希土類磁石を作製した。比較例 1 では、第 1 めっき浴に、ニッケル源として硫酸ニッケル 1.0 mol/l および塩化ニッケル 0.25 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 0.6 mol/l 、並びに半光沢添加剤を含み、導電率が 58 mS/cm のものを用いると共に、第 2 めっき浴に、ニッケル源として硫酸ニッケル 1.0 mol/l および塩化ニッケル 0.25 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 0.6 mol/l 、並びに有機硫黄化合物を含む光沢剤を含有し、導電率が 59 mS/cm のものを用いた。すなわち、比較例 1 は、導電性塩を含まず導電率が低い第 1 めっき浴および第 2 めっき浴を用いたものである。

【0063】

また、本実施例に対する比較例 2 として、表 1 に示した組成および導電率を有する第 1 めっき浴を用いて厚み $10 \mu\text{m}$ の第 1 保護膜を形成し、第 2 保護膜は形成しないことを除き、他は本実施例と同様にして希土類磁石を作製した。比較例 2 では、第 1 めっき浴にニッケル源としてスルファミン酸ニッケル 1.0 mol/l および臭化ニッケル 0.1 mol/l 、pH 安定剤としてホウ酸 0.5 mol/l

1/1 を含み、導電率が 72 mS/cm のものを用いた。すなわち、比較例 2 は、導電性塩を含まず導電率が低い第 1 めっき浴を用い、第 2 保護膜を形成しないものである。

【0064】

得られた実施例 1～6 および比較例 1, 2 の希土類磁石について、水蒸気雰囲気、 120°C 、 $0.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ における 24 時間の加湿高温試験、および JIS-C-0023 による 24 時間の塩水噴霧試験を行い、耐食性を評価した。外観を肉眼で検査し、発錆の有無で合否を判定した。それらの結果を表 1 に合わせて示す。

【0065】

表 1 に示したように、実施例 1～6 によれば加湿高温試験も塩水噴霧試験も共に合格であったのに対して、比較例 1, 2 では塩水噴霧試験において腐食がみられた。すなわち、第 1 保護膜を、 $0.3 \text{ mol/l} \sim 0.7 \text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の pH 安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第 1 めっき浴を用いて電気めっきにより形成し、第 2 保護膜を、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の pH 安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第 2 めっき浴を用いて電気めっきにより形成するようにすれば、優れた耐食性を得られることが分かった。

【0066】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、ニッケル源、導電性塩、pH 安定剤について具体的に例を挙げて説明したが、他のものを用いてもよい。

【0067】

また、上記実施の形態および実施例では、磁石素体と、この磁石素体に積層した第 1 保護膜および第 2 保護膜とを有する場合について説明したが、これら以外の他の構成要素を更に有していてもよい。例えば、磁石素体と第 1 保護膜との間、第 1 保護膜と第 2 保護膜との間、あるいは第 2 保護膜の上に、他の膜を有して

いてもよい。

【0068】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明による希土類磁石およびその製造方法によれば、第1保護膜を、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成するようにしたので、希土類リッチ相の溶出を抑制することができ、ピンホールを低減することができる。よって、耐食性を向上させることができる。

【0069】

特に、第2保護膜を、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第2めっき浴を用い、電気めっきにより形成した上述の希土類磁石およびその製造方法によれば、ピンホールをより低減することができ、耐食性をより向上させることができる。

【0070】

また、本発明による第1のめっき浴によれば、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含み、導電率が 80 mS/cm 以上となるようにしたので、または、本発明による第2のめっき浴によれば、ニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤と、有機硫黄化合物とを含み、導電率が 80 mS/cm 以上となるようにしたので、本発明の希土類磁石を得ることができる。

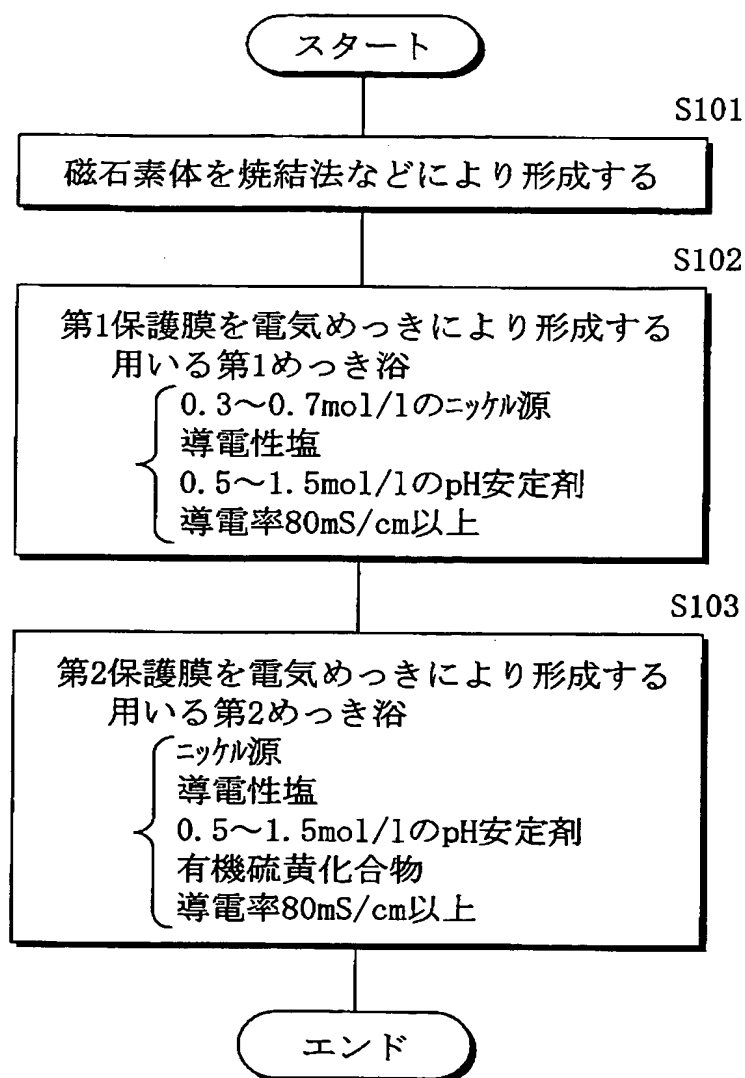
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る希土類磁石の製造方法を表す流れ図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性に優れた希土類磁石およびその製造方法、並びにそれに用いるめっき浴を提供する。

【解決手段】 希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体にこの順に積層されたニッケルを含む第1保護膜と、ニッケルおよび硫黄を含む第2保護膜とを有する。第1保護膜は、 $0.3\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ のニッケル源と、導電性塩と、 $0.5\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ のpH安定剤とを含む導電率が 80 mS/cm 以上の第1めっき浴を用い、電気めっきにより形成されたものである。これにより希土類リッチ相の溶出が抑制され、ピンホールの生成が低減される。よって、耐食性が向上する。

認定・付加情報

| | |
|---------|------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-058738 |
| 受付番号 | 50300358198 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 土井 恵子 4264 |
| 作成日 | 平成 15 年 3 月 18 日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------------|
| 【識別番号】 | 000003067 |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号 |
| 【氏名又は名称】 | ティーディーケイ株式会社 |

【代理人】

申請人

| | |
|----------|--------------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100109656 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 翼国際特許事務所 |

| | |
|----------|--------|
| 【氏名又は名称】 | 三反崎 泰司 |
|----------|--------|

【代理人】

| | |
|----------|--------------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100098785 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 翼国際特許事務所 |

| | |
|----------|--------|
| 【氏名又は名称】 | 藤島 洋一郎 |
|----------|--------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 8 7 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 T D K 株式会社